

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-367610
(P2002-367610A)

(43) 公開日 平成14年12月20日 (2002. 12. 20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 2 9
4/02		4/02	C 5 H 0 5 0
4/62		4/62	Z
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-172054(P2001-172054)

(22) 出願日 平成13年6月7日 (2001. 6. 7)

(71) 出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72) 発明者 岸 文彦

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(72) 発明者 西原 昭二

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(74) 代理人 100080193

弁理士 杉浦 康昭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 導電助剤の添加量を低減した場合でも、放電容量が高く、インピーダンス特性に優れた非水二次電池を提供する。

【解決手段】 シラン化合物および導電助剤で正極活物質の表面を均一に被覆し、これを非水二次電池の正極に用いる。シラン化合物としては例えばメチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、テトラエトキシシラン等のアルコキシシランが、又、導電助剤としてはカーボンブラック等があげられる。正極活物質に対するシラン化合物の被覆量は正極活物質100重量部に対してSi換算で0.01~5重量部であることが好ましい。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極および非水電解質を有し、前記正極中に存在する正極活物質がシラン化合物および導電助剤で被覆されていることを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 正極活物質に対するシラン化合物の被覆量が、正極活物質100質量部に対して、Si換算で0.01～5質量部であることを特徴とする請求項1記載の非水二次電池。

【請求項3】 正極活物質に対する導電助剤の被覆量が、正極活物質100質量部に対して、0.1～10質量部であることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水二次電池に関し、さらに詳しくは、高温貯蔵後あるいは充放電サイクル後のインピーダンス特性に優れた非水二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子機器の小型化、携帯電話の普及に伴い、高エネルギー密度を有する二次電池への要求がますます高まっている。現在、この要求に応える高容量二次電池としては、正極活物質としてリチウム含有複酸化物である LiCoO_2 、 LiNiO_2 あるいは LiMn_2O_4 などを用い、負極活物質として炭素系材料を用いたリチウムイオン二次電池が商品化されている。このリチウムイオン二次電池は平均駆動電圧が3.6Vと高く、従来のニッケル-カドミウム電池やニッケル水素電池の平均駆動電圧の約3倍である。また、負極活物質として炭素系材料を用い、充放電に関与する移動体が軽金属であるリチウムであることから、軽量化も期待できる。今後、携帯情報端末機器の需要拡大により、高容量かつ軽量であるリチウムイオン二次電池の搭載はますます増加することが予測される。

【0003】リチウムイオン二次電池は、従来のリチウム金属を負極とする非水二次電池とは異なり、上記活物質を結着剤などとともに溶液中に分散させたペーストとし、このペーストを用いて正極集電体、負極集電体ともに集電体の両面にそれぞれ活物質を含有する塗膜を形成し、正負極を作製する。そして、それらの帯状の電極はセパレータを介して渦巻状に巻回して電極体を形成し、電池缶に挿入して電池が構成されている。

【0004】正極に使用されているリチウム含有複酸化物は電子伝導性に劣るため、カーボンブラック等の炭素材料系導電助剤を添加することにより電子伝導性を確保している（リチウムイオン二次電池第二版、芳尾真幸／小沢昭弥編 日刊工業新聞社）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】リチウム二次電池の高

2

容量化の進展に伴い、正極活物質の高比表面積化および導電助剤量の低減化が図られている。しかし、正極活物質の比表面積が増大するに伴い、活物質と導電助剤との接触面積が増加するため、導電助剤量を増加させないと電池のインピーダンスが高くなる。また、従来からの正極活物質、導電助剤および結合剤の混合・分散では、導電助剤量の低減は難しく、特に高温貯蔵後やサイクル後のインピーダンスの上昇を抑制することはできなかった。

【0006】本発明の目的は、高温貯蔵後や充放電サイクル後のインピーダンス特性に優れた非水二次電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの課題を解決するために様々な検討を行った結果、正極活物質の表面をシラン化合物および導電助剤で被覆することにより、従来の正極活物質と導電助剤とを混合して用いたリチウムイオン二次電池の電池特性に比べて、放電容量が向上するとともに、大幅なインピーダンス特性の改善が可能になるという知見を得た。

【0008】

【発明の実施の形態】正極活物質の表面をシラン化合物および導電助剤で被覆する方法としては、例えば、活物質の表面をアルコキシシランなどのシラン化合物で被覆し、これに導電助剤を付着させ、さらに熱処理を行うなどの方法が考えられる。

【0009】アルコキシシランによる被覆処理は、アルコキシシランを水あるいはアルコールに添加したアルコキシシラン溶液を用いて行うことができる。具体的には、分散機などにより正極活物質とアルコキシシラン溶液とを混合攪拌する方法や、アルコキシシラン溶液を噴霧して正極活物質に被覆させる方法があげられるが、特に限定されることはない。

【0010】上記アルコキシシランの被覆後に、さらに導電助剤を均一に付着させる。具体的には、ボールミルやニーダーなどの分散機を用いて、アルコキシシランで被覆された正極活物質と導電助剤を混合する方法が好ましいが、特に限定されることはない。

【0011】導電助剤を付着した後は、熱処理を行うことで正極活物質と導電助剤との接着を安定化させ、正極活物質の表面にシラン化合物と導電助剤とを密着させた正極活物質を得ることができる。

【0012】本発明の正極活物質では、活物質表面に導電助剤が均一に付着するため、導電性が大幅に向上し、従来に比べて導電助剤の添加量を大幅に低減することができる。従って、従来よりも導電助剤の添加量を低減しながら、インピーダンス特性に優れた非水二次電池を提供することが可能になる。

【0013】本発明で用いる正極活物質の体積抵抗率を測定したところ、未処理の正極活物質に比べて低い数値

(3)

を示すとともに、この活物質を使用したりチウムイオン二次電池では、優れたインピーダンス特性が示された。これは、導電助剤がシラン化合物とともに正極活物質の表面を均一に、強い結合で被覆しているため、電子伝導性が優れていることによるものと推察される。さらに、塗膜中では、正極活物質同士の接触面積が減少し、活物質と導電助剤あるいは導電助剤同士の接触面積が大きく増加することにより、優れた導電パスが形成されたためであると考えられる。また、充放電の繰り返しや貯蔵試験など過酷な条件下においても、前記の導電パスは安定に存在することができるので、優れたインピーダンス特性が維持される。

【0014】上記アルコキシシランとしては、式(1)で表記される化合物が好ましく用いられる。

【0015】 X_a-Si-R_{4-a} 式(1)

(式中Xは、 $-C_6H_5$ 、 $-(CH_3)_2CHCH_2$ 、 $-C_{m+1}H_{2m+1}$ のいずれかであり、Rは $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OC_3H_7$ であり、 $a:0\sim3$ の整数、 $m:1\sim12$ の整数である。)

【0016】具体的には、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、ジメチルブトキシシラン、テトラエトキシシラン、デシルトリブトキシシラン等が挙げられる。

【0017】導電助剤として炭素材料を用いる場合は、それへの吸着効果を考慮した場合、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシランが好ましく、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシランが最も好ましい。

【0018】シラン化合物の被覆量は、正極活物質100質量部に対して、0.01質量部から5質量部であることが好ましい。より好ましくは、0.03質量部から3質量部であり、更に好ましくは、0.05質量部から1質量部である。

【0019】0.01質量部未満の被覆量であると、正極活物質に対するシラン化合物の被覆量は少なくなりすぎるため、導電助剤の付着を十分に行うことが困難である。体積抵抗率測定装置を使用して測定したところ、0.01質量部以上が好ましい被覆量であることがわかった。

【0020】一方、5質量部を超える被覆量であると、正極活物質の体積割合が減少するほか、シラン化合物の過剰な被覆により充放電反応が阻害され、容量の低下を招くことが考えられるため、5質量部以下の範囲とすることが好ましい。

4

【0021】導電助剤としては炭素材料や金属粉末などを用いることができるが、黒鉛系材料、ファーンズブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等、市販の炭素材料を好ましく使用することができる。具体的には、#3050、#3030、#3040、#3230、#3350、#52、#50、#47、#45、#33、#32、#30、#650、#750、#850、#2200、#2600(三菱化学)バルカンXC-72、バルカンXC-72R、Black Pearls3500、Black Pearls120、Black Pearls800、Black Pearls1400(Cabot)デンカブラック(電気化学工業)、ケッチェンブラックEC、ケッチェンブラックEC600JD(ケッチェンブラック・インターナショナル)、Raven14、Raven22、Raven2000(Columbian)等が挙げられるが、これらに限定する必要性はない。

【0022】アルコキシシランが被覆した正極活物質に対する導電助剤の付着量は、正極活物質100質量部に対して、0.1質量部から10質量部であることが好ましい。より好ましくは、0.5質量部から5質量部である。

【0023】0.1質量部未満の添加量であると、シラン化合物が被覆した正極活物質への付着量が不足するため、体積抵抗率が高く、電池におけるインピーダンス低減にはあまり効果的でない。

【0024】10質量部を超える添加量であると、正極活物質の体積割合が減少して容量の低下を招くため、10質量部以下の範囲が好ましい。

【0025】導電助剤の粒径は、0.005 μm から1 μm が好ましい。より好ましいのは、0.01 μm から0.5 μm 、さらに好ましくは0.015 μm から0.1 μm である。

【0026】0.005 μm 未満の粒径をもつ導電助剤は、非常に小粒径であるためハンドリングが悪く、生産性が悪くなる。また、1 μm を超える粒径をもつ導電助剤は、正極活物質を被覆した場合、導電助剤同士の接触面積が低減され、電子伝導性を高める効果が得られ難い。

【0027】正極活物質は $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ あるいは $LiNiO_2$ 等に代表されるリチウム含有複酸化物が好ましく用いられる。本発明の効果は公知された正極活物質であれば、特に限定はないが、BET比表面積が0.5 m^2/g 以上を有する正極活物質を用いた場合、より本発明の効果が顕著に表れる。高比表面積を有する正極活物質は、正極電極中において、活物質同士の接触面積が増加するため、インピーダンス特性の低下が生じやすくなる。しかし、本発明により、正極活物質表面に導電助剤が均一に付着した場合、優れた電子伝導性を有する正極活物質となり、さらに導電助剤同士の接触面積が増加し、インピーダンス特性に優れた非水二次電

50

(4)

5

池を提供することが可能になる。

【0028】正極活物質は、乳鉢や粉碎機などにより、機械的に乾式粉碎を行うことが望ましい。これは、アルコキシシランによるシラン化合物被覆処理前に、よりシラン化合物が被覆しやすい状態に正極活物質の凝集体を解きほぐすためである。正極活物質の粉碎処理は、乳鉢や粉碎機に限らず、機械的な分散および粉碎により、凝集体を解きほぐすものであれば、特に限定はされない。

【0029】正極活物質の粒子表面に対してアルコキシシランを被覆する方法は、前述したように、正極活物質とアルコキシシランとを機械的に混合攪拌したり、正極活物質にアルコキシシランを噴霧しながら機械的に混合攪拌すればよい。被覆方法はこれらに限定されるものではない。これにより、添加したアルコキシシランは、ほぼ全量が正極活物質の粒子表面に被覆される。

【0030】正極活物質とアルコキシシランとの攪拌するための機器としては、粉体層にせん断力を加えることのできる装置が好ましく、殊に、せん断、へらなで及び圧縮が同時に行える装置、例えば、ホイール形混練機、ボール型混練機、ブレード型混練機、ローラー型混練機を用いることができる。本発明の実施にあたっては、ボール型混練機がより効果的に使用できる。

【0031】上記ホイール型混練機としては、具体的に、マルチマル、ストツツミル、ウエットパンミル、コナーミル、リングマラー等がある。上記ボール型混練機としては、遊星ボールミル、サンドミル等がある。上記ブレード型混練機としては、具体的に、ヘンシェルミキサー、プラネタリーミキサー、ナウタミキサー、ブラベンダー等がある。上記ローラー型混練機としては、具体的に、エクストルーダー等がある。

【0032】混練に使用する混練機は、特にこれらに限定されない。混合攪拌の条件は、正極活物質へのシラン化合物の被覆をより均一にすることが望ましい。回転数、分散時間、分散用ビーズ径等の調製を行い、分散時間は30分から60分程度の分散時間が好ましい。

【0033】アルコキシシランはそのまま溶媒に希釈せず、添加して用いてもよいが、アルコールや水に希釈したアルコキシシラン溶液を用いることが好ましい。これは、より均一に正極活物質表面に被覆させるためには、より低粘度溶液を攪拌した方が好ましいためである。

【0034】また、導電助剤を被覆させる分散時間は、導電助剤の比表面積および粒径にもよるが、30分から3時間程度行うことが好ましい。

【0035】導電助剤をアルコキシシラン被覆正極活物質へ付着させた後、乾燥および加熱処理を行う。加熱処理温度は、50℃から150℃で行うことが好ましい。また、乾燥時間は10分から5時間程度行うことが好ましい。この熱処理工程により、アルコキシシランが安定なシラン化合物となり、正極活物質の表面に導電助剤をより密着させた正極活物質が得られる。

6

【0036】本発明においては、負極活物質、電解液などの他の構成要素は、特に限定されず、従来公知のものをを用いることができる。

【0037】

【実施例】以下、本発明に関する実施例および比較例を示して、その効果を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されることはない。

【0038】（実施例）

正極活物質の処理

10 正極活物質であるコバルト酸リチウム300gをジルコニアポットに入れ、遊星ボールミルにより回転数100rpmで10分間、凝集体を解きほぐした。このとき、ポット容積の1/3まで、 $\phi=1\text{mm}$ のジルコニアビーズを入れて行った。以下同様のビーズを使用して分散を行った。

20 【0039】その後、メチルトリエトキシシラン15gを150mlのエタノール溶液で混合希釈した後、このメチルトリエトキシシラン溶液をジルコニアポットに入れ、遊星ボールミルにより、250rpmで30分間攪拌を行い、正極活物質に対するアルコキシシランの被覆を行った。

【0040】この正極活物質分散溶液に、導電助剤としてカーボンブラック#3050（三菱化学社製）を6g添加し、軽く溶液中にカーボンブラックを浸漬させた後、遊星ボールミルにより、300rpmで3時間混合攪拌を行い、正極活物質表面に、活物質100質量部に対して2質量部のカーボンブラックを付着させた。

30 【0041】得られた正極活物質分散液をろ過した後、乾燥機を用いて120℃、2時間熱処理を行い、残留している水分やエタノール等を揮発させた。これにより、シラン化合物および導電助剤で表面を均一に被覆した正極活物質を得た。この正極活物質について、元素分析を行ってシラン化合物の被覆量を求めたところ、正極活物質100質量部に対して、Si換算で0.8質量部であった。

【0042】正極の作製

前記被覆処理後の正極活物質を97質量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVdF）を3質量部、分散溶媒として、N-メチルピロリドン（NMP）を使用し、プラネタリーミキサーで混合および分散を行い、正極塗料を調製した。上記正極塗料をメッシュ80の網を通過させ、粗大粒子を除去した後、20 μm 厚のアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に均一に塗布し、乾燥して正極活物質含有塗膜を形成した。単位面積あたりの電極重量は、25.0mg/cm²であった。ただし、これより作られる正極を負極やセパレータなどと共に巻回構造の電極体にした時に、この帯状体を乾燥後、厚み170 μm に圧縮成形した。切断後、アルミニウム製リード体を溶接して、シート状の正極を作製した。

50 【0043】負極の作製

(5)

7

負極活物質として、002面の面間距離(d002): 0.337nm、c軸方向の結晶子の大きさ(Lc): 95nm、平均粒径: 10 μ m、純度99.9%以上という特性を持つ黒鉛系炭素材料180質量部を、ポリフッ化ビニリデン14質量部をN-メチルピロリドン190質量部に溶解させた溶液と混合し、負極活物質含有ペーストを調製した。この負極活物質含有ペーストを厚さ10 μ mの帯状の銅箔からなる負極集電体の両面に均一に塗布し、乾燥して負極活物質含有塗膜を形成した。単位面積あたりの電極重量は11.8mg/cm²であった。この帯状体を乾燥後、厚み167 μ mに圧縮成形し、所定の大きさに切断した。次いで、ニッケル製のリード体を溶接して、帯状の負極を作製した。

【0044】電解液の調製

メチルエチルカーボネートとエチレンカーボネートとを体積比2:1で混合した混合溶媒に、LiPF₆を1.2mol/lの濃度になるように溶解し、非水電解質(電解液)を調製した。

【0045】二次電池の作製

上記正極および負極を乾燥処理後、正極および負極を厚さ25 μ mの微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータを介して渦巻状に捲回し、捲回構造の電極体とした。これを袋状のアルミラミネートフィルム内に挿入し、上記電解液を注入した後、真空封止を行い、その状態で3時間室温放置し、正極、負極およびセパレータに電解液を十分に含浸させて非水二次電池を作製した。

8

【0046】(比較例1) シラン化合物および導電助剤で被覆処理を行った正極活物質に代えて、コバルト酸リチウムを95質量部用いて正極を作製した以外は、実施例と同様にして、非水二次電池を作製した。

【0047】上記実施例および比較例の各非水二次電池について、充放電を繰り返した時の放電容量およびインピーダンスの変化を測定した。同様に貯蔵試験後の放電容量およびインピーダンスの変化も測定した。その結果を表1に示す。

【0048】放電容量は、1Cの電流制限回路を設けて4.2Vの定電圧で充電を行い、電池の電圧が3Vに低下するまで放電を行ったときの容量で規定した。充放電の繰り返しによる容量の変化は、1サイクル目と300サイクル目の放電容量を測定することにより評価した。また、貯蔵特性については、6.0℃で1週間貯蔵後の放電容量を測定することにより評価した。

【0049】表1には、比較例の電池の1サイクル目の放電容量を100とし、その放電容量に対する相対値で表した。

【0050】また、インピーダンスは、電池容量と同様の条件で、LCRメータにより1kHzにおけるインピーダンスを測定し、比較例の1サイクル目のインピーダンスを100とする相対値で表した。

【0051】

【表1】

	放電容量 (%)			インピーダンス (%)		
	1サイクル目	300サイクル目	貯蔵後	1サイクル目	300サイクル目	貯蔵後
実施例	104	83	81	91	109	104
比較例	100	65	73	100	243	162

【0052】シラン化合物および導電助剤で表面を被覆したコバルト酸リチウムを用いた実施例の非水二次電池は、比較例の電池と比べて1サイクル目の放電容量が高く、かつ、充放電サイクルを繰り返しても、あるいは、高温で貯蔵した後でも、放電容量の低下が少なかった。また、実施例の電池は、比較例に比べてインピーダンスが低く、300サイクル後および高温貯蔵後のインピー

ダンス上昇がほとんどないことがわかる。

【0053】

【発明の効果】シラン化合物および導電助剤で被覆された正極活物質を非水二次電池の正極に用いることにより、放電容量が向上するとともに、大幅なインピーダンス特性の改善を図ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 宮田 一司

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK03 AL07 AM03 AM05
AM07 CJ22 DJ08 EJ04 EJ11
HJ02

5H050 AA07 AA10 AA12 BA17 CA08
CA09 CB08 DA02 DA10 EA09
EA22 GA22 HA01